

无机氢酸强度的定量计算

倪静安

(化学与化学工程系)

摘要 提出了定量计算无机氢酸 H_mX 强度的两个公式, 尝试从无机氢酸 H_mX 的分子结构及非金属原子 X 的结构参数 (X^{m-} 的离子半径 r 及其电荷 Z , 或 X 的原子实半径 r^* 及其有效核电荷 Z^*) 定量预测无机氢酸的强度。计算值与文献值的平均误差分别为 0.82 和 0.40。

关键词 无机氢酸; 酸强度; 定量计算

物质的性能是由其内部结构决定的, 酸碱强度的大小是酸碱内部微观结构的宏观反映。人们对酸碱强度及其与结构的关系作了许多研究, 希望能从酸碱分子自身的微观结构这一角度出发, 采用其结构参数, 揭示出酸碱强度变化的客观规律, 定量预测各种酸碱的强度, 从而能够按照酸碱相互键合能力的大小顺序排列酸和碱, 以表示酸和碱之间相互结合的能力。为此人们作出了许多努力^[1]。

Philip^[2]曾给出了一个计算无机氢酸强度的公式(1):

$$pKa = 73.7 - 11.71G - 0.29GH + \frac{378.6}{GP^2} \quad (1)$$

该公式仅需从非金属元素 X 在周期表中的位置 (X 所处的族数 G、周期数 P) 以及在氢酸中与 X 结合的氢原子数 H 就能定量地计算出其氢化物 $H_{(8-G)}X$ 的强度。根据公式(1)计算所得的无机氢酸的 pKa 值以及计算值与文献值的平均误差 $\bar{\Delta}$

$$\left[\bar{\Delta} = \frac{\sum |\Delta|}{n}, n \text{ 为所计算的无机氢酸的个数} \right] \text{见表 1.}$$

无机氢酸 H_mX 分子在水溶液中的电离程度以及其水溶液所表现出来的酸性的大小, 与其本身固有的微观结构性质密切相关。无机氢酸的强度反映了直接与质子相连的另一原子 X 对质子束缚力之强弱。若从组成 H_mX 分子的 X^{m-} 的离子半径 r 及其电荷 Z 的大小出发来考虑, 则 r 和 Z 必将直接影响到 X^{m-} 对质子的静电吸引力的大小, 即影响到 H_mX 在水溶液中电离出 H^+ 的能力的大小。 X^{m-} 离子所带电荷 Z 与其离子半径 r 之比 Z/r 相当于 X^{m-} 离子的电 H_mX 密度, 它表明了负离子 X^{m-} 对正电荷的吸引能力, 其物理意义类似于球形金属离

子的电场强度。与质子相连的 X^{m-} 的电荷密度越低,其对质子的吸引能力就越弱, H_mX 的酸

表1 某些无机氢酸的 pK_a 值

		HF	HCl	HBr	HI	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	计算值与 文献值的 平均误差 $\bar{\Delta}$
文献值 ^[3-5]	pK_a	3.45	-7	-9	-10	15.97	6.88	3.89	2.64	
公式(1)计算值	G	7	7	7	7	6	6	6	6	
	P	2	3	4	5	2	3	4	5	
	$H=8-G$	1	1	1	1	2	2	2	2	
	pK_a	3.22	-4.3	-6.9	-8.1	15.74	6.97	3.90	2.48	
	Δ	-0.23	2.7	2.1	1.9	-0.23	0.09	0.01	-0.16	0.93
公式(2)计算值	Z	1	1	1	1	2	2	2	2	
	$r^{[6]}(\times 10^{-9}m)$	0.136	0.181	0.196	0.216	0.140	0.184	0.198	0.221	
	$\lg \frac{Z}{r}$	0.866	0.742	0.708	0.666	1.155	1.036	1.004	0.957	
	m	1	1	1	1	2	2	2	2	
	pK_a	2.77	-5.88	-8.25	-11.18	15.51	7.21	4.98	1.70	
Δ	-0.68	1.12	0.75	-1.18	-0.46	0.33	1.09	-0.94	0.82	
公式(3)计算值	$\frac{Z^* [7]}{r^*}$	74.3	20.3	14.7	11.5	50.3	16.4	12.2	9.13	
	$\lg \frac{Z^*}{r^*}$	1.87	1.31	1.17	1.06	1.70	1.21	1.09	0.96	
	m	1	1	1	1	2	2	2	2	
	pK_a	3.51	-6.39	-8.86	-10.81	15.48	6.81	4.69	2.39	
	Δ	0.06	0.61	0.14	-0.81	-0.49	-0.07	0.80	-0.25	0.40

性就越强, pK_a 越大。因此,从电荷密度角度出发讨论无机氢酸强度的变化规律,是抓住了影响无机氢酸强度诸因素中最主要的因素。此外,无机氢酸 H_mX 分子中的氢原子数 m 的多少也影响到 X^{m-} 对各个 H^+ 的吸引力的大小,也必须考虑在内。在 Z/r 值相近时, X 越大, X^{m-} 对各个 H^+ 的吸引力将减小, H_mX 的酸性将减弱, pK_a 将增大。

据此作者提出了下列定量计算第Ⅵ、Ⅶ主族元素无机氢酸强度的公式(2):

$$pK_a = 69.72 \lg \frac{Z}{r} - 7.41m - 50.20 \quad (2)$$

按公式(2)计算所得的无机氢酸的 pK_a 值可见表1。由各计算值与相应文献值之差 Δ 计算得的平均误差 $\bar{\Delta} = \frac{\sum |\Delta|}{n} = 0.82$, 说明计算值与文献值相当吻合。因此公式(2)可以近似作为无机氢酸强度的定量量度。

从无机氢酸 H_mX 分子的内部结构角度出发,可以认为原子实表面上的价电子的静电位能之大小影响到相应无机氢酸强度之大小。根据 Slater 提出的有效核电荷 Z^* 的概念以及徐光宪提出的改进方法计算而得的有效核电荷 Z^* , 则有效核电荷 Z^* 与原子实半径 r^* (近

似等于价电子电离后的阳离子半径)之比 $\frac{Z^*}{r^*}$ 就为原子实表面上价电子的静电位能。 $\frac{Z^*}{r^*}$ 之大小直接影响到 X^{m-} 与 H^+ 之间静电结合力之大小。

以 $\frac{Z^*}{r^*}$ 作为结构参数函数,结合无机氢酸 H_mX 中氢原子数 m 可以提出另一个定量计算第Ⅵ、Ⅶ主族元素无机氢酸强度的公式(3):

$$pK_a = 17.68 \lg \frac{Z^*}{r^*} + 14.97m - 44.52 \quad (3)$$

由公式(3)计算所得的各无机氢酸的 pK_a 值见表1。由各计算值与相应的文献值之差 Δ 计算得的平均误差 $\bar{\Delta} = \frac{\sum |\Delta|}{n} = 0.40$,说明计算值与文献值之间相当吻合。因此应用公式(3)来定量计算无机氢酸强度,其准确度比公式(1)及公式(2)更好。

显然,本文提出的公式(2),(3)不必借助任何其它经验参数,仅从无机氢酸 H_mX 中 X 原子本身的结构特征(电荷 Z 或有效核电荷 Z^* ,离子半径 r 或原子实半径 r^*)为参数,就能定量计算无机氢酸的强度,无疑很有意义。这就说明了无机氢酸的强度变化规律与组成氢酸的 X 原子和 H 原子本身的基本性质密切相关。相信随着人们对酸碱本质认识的不断深化,酸碱强度与其结构之间的关系一定能得到充分揭示。

参 考 文 献

- 1 倪静安. 大学化学, 1992, 4.
- 2 Philip L B. J. Chem. Educ. 1983, 60(7): 546
- 3 杨频. 性能-结构-化学键. 高等教育出版社, 1987
- 4 常文保, 李克安. 简明分析化学手册. 北京大学出版社, 1981
- 5 武汉大学等编. 分析化学(第二版). 1982
- 6 印永嘉. 大学化学手册, 山东科学技术出版社, 1985
- 7 陈念贻. 键参数函数及其应用. 科学出版社, 1976

The Quantitative Calculation on Strength of Inorganic Hydrogen Acids

Ni Jingan

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract The formulas for calculating the strength of inorganic hydrogen acids are given, in order to calculate the strength of inorganic hydrogen acids quantitatively by the molecular structure of inorganic acids and their structural parameters (the ionic radius r and charge Z of X^{m-} ion, or atomic kernel radius r^* and effective nuclear charge Z^* of X). The average errors between calculated values and literature values are 0.82 and 0.40, respectively.

Key-words Inorganic hydrogen acid; Acid structure; Quantitative calculation